

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-036680

(43)Date of publication of application : 10.02.1998

(51)Int.Cl.

C08L101/00  
C08F 2/18  
C08K 3/20  
C08K 5/06  
C08L 71/02

(21)Application number : 09-102423

(71)Applicant : UNIV TEXAS SYST  
AIR PROD AND CHEM INC

(22)Date of filing : 07.04.1997

(72)Inventor : JOHNSTON KEITH P  
WILKINSON STEVEN P  
O'NEILL MARK LEONARD  
ROBESON LLOYD MAHLON  
MAWSON SIMON  
BOTT RICHARD HENRY  
SMITH CARRINGTON DUANE

(30)Priority

Priority number : 96 667132 Priority date : 20.06.1996 Priority country : US

## (54) SURFACTANT FOR HETEROGENEOUS PROCESS IN LIQUID OR SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub>

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a high-cost-efficiency high-CO<sub>2</sub> affinity chemical base which assists a polymer in being emulsified, dispersed or suspended in liquid or supercritical CO<sub>2</sub> by giving an affinity for CO<sub>2</sub> to a surfactant.

**SOLUTION:** A heterogeneous polymer mixture containing a polymer and liquid or supercritical CO<sub>2</sub> is stabilized by using a surfactant based on poly(propylene oxide) or poly(butylene oxide). These surfactants are particularly suitable to stabilize a heterogeneous polymer mixture formed by comminuting or precipitation effected by the application of a compressed liquid antisolvent.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-36680

(43)公開日 平成10年(1998)2月10日

(51)Int.Cl. <sup>*</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 101/00			C 08 L 101/00	
C 08 F 2/18			C 08 F 2/18	
C 08 K 3/20			C 08 K 3/20	
5/06			5/06	
C 08 L 71/02			C 08 L 71/02	

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全7頁)

(21)出願番号	特願平9-102423	(71)出願人	597055696 ザ・ボード・オブ・リージェンツ、ザ・ユニバーシティ・オブ・テキサス・システム アメリカ合衆国テキサス州オースティン・ウエストセブンストリート201
(22)出願日	平成9年(1997)4月7日	(71)出願人	597064322 エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ・インコーポレーテッド アメリカ合衆国ペンシルベニア州18195-1501アレンタウン・ハミルトンブルバード7201
(31)優先権主張番号	08/667132	(74)代理人	弁理士 小田島 平吉
(32)優先日	1996年6月20日		
(33)優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液体又は超臨界CO<sub>2</sub>中における不均一法のための界面活性剤

## (57)【要約】

【課題】 界面活性剤に親CO<sub>2</sub>性を与えて液体又は超臨界CO<sub>2</sub>中におけるポリマーエマルジョン、分散液及び懸濁液の安定化を助ける原価効率の高い親CO<sub>2</sub>性化學的基を提供すること。

【解決手段】 液体又は超臨界CO<sub>2</sub>中にポリマーを含む不均一ポリマー混合物はポリ(プロピレンオキシド)又はポリ(ブチレンオキシド)に基づく界面活性剤を用いることにより安定化される。これらの界面活性剤は微細化により、及び圧縮液体アンチソルベント適用の沈殿により形成される不均一ポリマー混合物の安定化に特に適している。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ(プロピレンオキシド)又はポリ(ブチレンオキシド)に基づく界面活性剤を不均一ポリマー混合物に加えることを特徴とする液体又は超臨界二酸化炭素中にポリマーを含む不均一ポリマー混合物の安定化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術的分野】 本発明はエマルジョン、分散液又は懸濁液の安定化のために界面活性剤を用いて液体又は超臨界CO<sub>2</sub>で行われる不均一法に関する。

## 【0002】

【発明の背景】 不均一ポリマー混合物、例えばスチレン-アクリル酸-酢酸ビニル及びアクリレートをベースとするエマルジョンは種々の用途に普通に用いられる。これらにはフィルム包装、カーペット裏打ち、感圧接着剤、家具の構築、ビニール積層及び食品包装が含まれる。安定なポリマー-エマルジョン又はラテックスはこれらの用途の開発に成功するために重要な因子である。

【0003】 典型的にポリマー-エマルジョンは水をベースとしており、これはポリマーフィルムを作るための「環境に優しい」媒体を与えている。水性媒体の使用に関する主な欠点は、開始剤及び水に基づく乳液の調製に用いられる界面活性剤に関しており、それは典型的に得られるフィルムに低い耐水性を与える。これらの不均一混合物の安定化のための「環境に優しい」非一極性媒体の開発は、ポリマーフィルムの耐水性を有意に向上させることができる。

【0004】 水をベースとするエマルジョンの安定化において多くの場合にイオン性及び非一極性界面活性剤の両方が用いられてきた。これらの「界面活性」剤(surfactants)はエマルジョンを形成するコロイド粒子の凝集を防ぐのを助ける。この現象を説明するために提案される機構は、界面活性剤の種類に依存する。イオン性界面活性剤は、粒子の表面の回りに存在する「イオン性二重層」とのイオン性相互作用を介してコロイド粒子を安定化すると思われる。非一極性(一般にポリマー性)界面活性剤はエマルジョンの形成に用いられ、エマルジョン安定化現象の説明には典型的に「立体的」機構('steric' mechanism)が用いられる。

【0005】 環境に優しい必要性を満たす1つの適した非一極性媒体は二酸化炭素である。De Simone et al (Science 257:945 (1992) を参照されたい。最近De Simoneは、アクリレートの不均一重合を行うための安価、無毒性、難燃性の不活性媒体としての超臨界二酸化炭素の使用を報告している (Science 265:356 (1994))。De Simone, et al. 米国特許第5,312,882号及び米国特許第5,382,623号は、アクリレートの分散重合において成長するポリ

マー粒子の安定化のためのフルオロカーボン及びシロキサンをベースとする界面活性剤の利用を記載している。これらの参照文献は、重合媒体としてCO<sub>2</sub>を用いる重合法への界面活性剤の導入を記載した最初のものであった。Fukui, et al. (米国特許第3,522,228号)、Hartmann, et al. (米国特許第4,748,220号)、Data, et al. (米国特許第5,328,972号) 及びヨーロッパ特許出願EPO 301532などの、CO<sub>2</sub>中で重合させ、安定な不均一混合物を形成する以前の試みは界面活性剤を用いず、沈殿重合が起こった。

【0006】 液体又は超臨界CO<sub>2</sub>中の不均一ポリマー混合物を生ずる特別な方法は、M. L. O'Neil, et al "Polymer Stabilized Emulsions in Supercritical Carbon Dioxide", proceedings of the American Chemical Society, Division of Polymeric Material: Science & Engineering, p. 228 (1996) に記載されている乳化又は「微細化(micronizing)」; D. J. Dixon, et al, "Polymeric Materials Formed by Precipitation with a Compressed Fluid Antisolvent" AIChE, 39, 127 (1993) に記載されている圧縮液体アンチソルベント(compressed fluid antisolvent) (PCA)からの沈殿; 及び乳化重合による方法を含む。

【0007】 二酸化炭素媒体中の重合に成功する界面活性剤は、親CO<sub>2</sub>性部分(CO<sub>2</sub>philic moiety)及び疎CO<sub>2</sub>性部分(CO<sub>2</sub>phobic moiety)を含んでいかなければならぬ。De Simone et alは、CO<sub>2</sub>中における界面活性挙動の成功に必要な親CO<sub>2</sub>性基としてのフルオロカーボン及びシロキサンの利用を記載している。親CO<sub>2</sub>性基に必要な化学的及び物理的要求は一般に3つの範疇、(1) 分極し難さ、(2) 低い溶解パラメーター、及び(3) 電子供与性に含まれる。フルオロカーボン及びシロキサンはこれらの要求に合致し、今日まで最も成功したCO<sub>2</sub>のための界面活性剤はポリ(フルオロオクチルアクリレート); 又はポリFOAであった。

【0008】 本発明の目的は、界面活性剤に親CO<sub>2</sub>性を与え、液体又は超臨界CO<sub>2</sub>中のポリマー-エマルジョン、分散液及び懸濁液の安定化を助ける原価効率の高い親CO<sub>2</sub>性化学的基を見いだすことである。

## 【0009】

【発明の概略】 本発明は、ポリマー材料及び液体又は超臨界二酸化炭素の不均一混合物を安定化するためのポリ

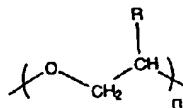
(プロピレンオキシド) 及びポリ(ブチレンオキシド)をベースとする界面活性剤の使用を含む。これらの界面活性剤は、微細化法により、及び圧縮液体アンチソルベント (PCA) 適用からの沈殿により形成される不均一ポリマー混合物の安定化に特に適している。

## 【0010】

【発明の詳細な記述】本発明者らは、ポリ(プロピレンオキシド) 及びポリ(ブチレンオキシド)をベースとする界面活性剤を用いて、二酸化炭素媒体中に形成される不均一ポリマー混合物を安定化することができることを見いだした。本明細書で言及する界面活性剤は構造式:

## 【0011】

## 【化1】



## 【0012】

【式中: R=H-ポリ(エチレンオキシド) (PEO)  
R=CH<sub>3</sub>-ポリ(プロピレンオキシド) (PPO)  
R=CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-ポリ(ブチレンオキシド) (PBO)  
nは2~約1,000である】により示すことができる。これらの界面活性剤はポリ(グリコール)又はポリ(1,2-エポキシド)として商業的に既知である。

【0013】不均一ポリマー混合物、すなわちエマルジョン、懸濁液又は分散液は、ポリマー及び液体又は超臨界二酸化炭素の混合物を微細化することにより生成せしめることができる。二酸化炭素は液体様密度に圧縮する、及び/又はその臨界温度より高く加熱して超臨界液を形成させることができる。毛細管を通してCO<sub>2</sub>/ポリマー混合物をポンピングすることにより混合物は高い剪断力を受け、それが混合物を切断して分散液が形成される(すなわち「微細化」)。界面活性剤が添加されないと、不均一混合物が凝集するのを防ぐために攪拌及び継続的ポンピングが必要である。別の場合これらの界面活性剤を沈殿圧縮液体アンチソルベント (PCA) 法において用い、分離した粒子の形成を可能にことができる。

【0014】さらに、初期の試みは不成功であったが、適した条件下で界面活性剤は、反応媒体として二酸化炭素を用いるラジカル重合を介して製造される不均一混合物の安定化に用いることができると思われる。適した開始剤を加えるとモノマー鎖が延び、より高い分子量の化合物を形成する。これらのポリマー化合物は一般にCO<sub>2</sub>に不溶性であり、それらが界面活性剤により適切に安定化されないとCO<sub>2</sub>媒体から沈殿して凝集塊を形成する。そのようなラジカル不均一重合の詳細は、Desimone et al の米国特許第5,312,882

号及び米国特許第5,382,623号に記載されている。

【0015】本発明は、それに限られるわけではないがアクリレート、ステレン系(styrenics)、ビニルエステル及びオレフィンのポリマー及びコポリマーを含む多様なポリマー材料に適用できる。

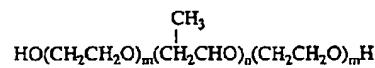
【0016】不均一混合物の安定性に関する重要な因子は界面活性剤の安定化力である。“Emulsion Polymerization” (Academic Press, New York 1982) のPirma, “Polymeric Surfactants” を参照されたい。界面活性剤に関する先行技術の大部分は水性媒体中で水溶性界面活性剤を用いる。CO<sub>2</sub>に関する現存の先行技術は、フルオロカーボン及びシリカサンのみをCO<sub>2</sub>に基づく不均一混合物の安定化のための界面活性剤として用いることができると記載している。しかし我々は、PPO又はPBO部分を含有する界面活性剤がCO<sub>2</sub>に基づく不均一混合物を安定化できることを見いだした。そのポリマートポロジー(構造)

20 及びポリマー組成(コポリマー比)が違う、商業的に現存する多様なPPO及びPBOに基づく界面活性剤は、個々のポリマー混合物のための特別な界面活性剤を注文通りに作るための優れた手段を与える。本発明の界面活性剤は反応性又は非反応性であることができ、「イオン性」又は非イオン性であることもできる。本発明で用いるのに適した非イオン性界面活性剤の典型的例はPluronic及びTetronicシリーズのPPO/PEOコポリマーであり、BASFからトリブロックス(tri blocks)として又は4官能基ポリマーとして入手可能である。Pluronicの商品名で入手可能な界面活性剤の例は:

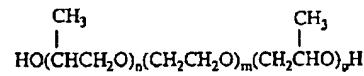
【0017】

## 【化2】

## Pluronic L シリーズ



## Pluronic R シリーズ

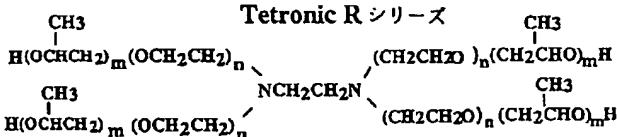
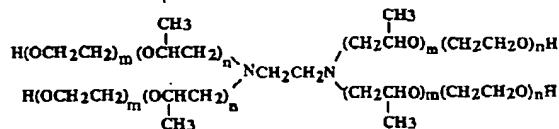


【0018】下記の4官能基化合物を「Tetronic」の商品名で入手できる。

## 【0019】

## 【化3】

## Tetronics



【0020】PPOに基づく界面活性剤はPPOを末端官能基として、又はPEOを末端官能基として得られる。末端官能基としてPPOを有する界面活性剤が一般に好ましい。この場合、親CO<sub>2</sub>性部分(PPO)が分子の末端基に位置し、CO<sub>2</sub>相互作用への到達性を向上させる。疎CO<sub>2</sub>性部分(PEO)は界面活性剤分子の中心内に存在するのが好ましく、従って疎CO<sub>2</sub>性物質のための基として相互作用する。mの値は典型的に、Pluronicsの場合は2~400の範囲であり、Tetronicsの場合は20~1,000の範囲である。nの値は典型的に、Pluronicsの場合は10~100の範囲であり、Tetronicsの場合は20~200の範囲である。これらの値を調節して親CO<sub>2</sub>/疎CO<sub>2</sub>性の量を制御することができる。PBO/PEO組成に関して類似のコポリマーが存在する。

【0021】PPOに基づく適した界面活性剤の他の例はHuntsman Chemical Co. から入手可能なアミン官能基性「Jeffamines」である。Jeffaminesは一官能基性アミン末端基を有するPEO-PPOコポリマーである。これらの化合物の場合、CO<sub>2</sub>はアミンと反応してカルバミン酸を形成することができる。かくしてその場で形成されるイオン性ヘッド基(head group)は、CO<sub>2</sub>に界面活性剤が加えられると、今度は界面活性剤の「疎CO<sub>2</sub>性」部分を形成する。PPO主鎖は親CO<sub>2</sub>性部分を形成する。

【0022】一般に界面活性剤は不均一CO<sub>2</sub>混合物において、ポリマーに対して0.01~30重量%で存在する。範囲は0.25~5が好ましい。

【0023】本発明はPPO又はPBO化学的基の特別な親CO<sub>2</sub>性に関する。図1は多様なPPO及びPEOオリゴマーの溶解度を記載している。この図は特定の重量%のオリゴマーがCO<sub>2</sub>中で可溶性となるのに必要な圧力を示す。CO<sub>2</sub>中で1重量%のPEOに達するのに必要な圧力はPPO化合物の場合に同重量%負荷を得るために用いられる圧力よりずっと高い。これはPEO化合物と比較してPPO化学のより高い親CO<sub>2</sub>性を示している。又、PPOに基づく化合物はPEO化合物より低い圧力及び温度においてずっと高い濃度まで可溶性であ

る。

【0024】本発明により記載されている安定な不均一混合物の調製のために用いられる方法は、CO<sub>2</sub>中に存在するポリマーを微細化することによるか、又は圧縮液体アンチソルベント法による。

【0025】

【実施例】本発明を以下の実施例においてさらに詳細に説明する。本明細書で用いられる場合、Mwは重量平均分子量を意味し、「g」はグラムを意味し、mLはミリリットルを意味し、「C」は度摂氏を意味し、「S」は秒を意味し、「h」は時間を意味し、「psig」は平方インチ当たりのポンド(ゲージ)を意味する。これらの実施例は例示であり、本発明の制限と解釈されるべきではない。

#### 【0026】実施例1

乳化剤を用い、PPOをベースとする界面活性剤のアクリレートポリマーの安定性への種々の効果を研究した。この実施例ではポリ(2-エチルヘキシルアクリレート) Mw=4040 g/mol を用いた。ポリマー(0.4~5 g)を「母セル(mother cell)」に装填し、12ccのCO<sub>2</sub>を加えた。熱的平衡に到達させた後、CO<sub>2</sub>/ポリマー混合物を全系を通してポンプ輸送し、試料を微細化した。これによりポリマーは乳化された。ポンピングを停止すると、これは今度は少量のポリ(2-エチルヘキシルアクリレート)乳液をその「娘」セル('daughter' cell)に「捕獲」した。この標準試料の安定性を450 nmの波長を用いる光散乱を用いて監視した。図2はこのポリ(2-エチルヘキシルアクリレート)標準の乳液安定性を記載している。

ポリマーが凝集し、より多い光が試料を通過すると共に吸光度が低下する。PPOに基づく界面活性剤、Pluronics/17R2(0.01~0.03 g)をポリ(2-エチルヘキシルアクリレート)(0.4~0.5 g)に加えて実験を繰り返した。同じ時間の間のより高い吸光度は、向上した安定性を有するエマルジョンを説明している。先行技術からの界面活性剤の例であるポリ(フルオロオクチルアクリレート)、すなわちポリ(FOA)を用いた場合の結果も図2に含まれている。フッ素化アクリレート、ポリ(FOA)は40°Cというこれらの温

度条件下で長時間、高いエマルジョン安定性を与えるのが観察された。

#### 【0027】実施例2

実施例1の場合と同じエマルジョン安定性実験を、より低温及び低圧、すなわち25℃において1500psiで行った。これらの条件下で、先行技術から既知の最も良い界面活性剤であるポリ(FOA)は、これらの条件下におけるその不溶性のために乳液を形成できなかった。しかしPluronic/17R2は、同じ温度及び圧力において標準を超える有意な向上を示した。明らかにこれらの低分子量PPOに基づく界面活性剤の、先行技術からの現存する界面活性剤に関する知識を越える有意な利点が示された。

#### 【0028】実施例3

ポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)はScientific Polymer Products Inc.から購入した(M<sub>w</sub>=75,000)。分光光度測定等級のメチルエチルケトン(MEK)(Mallinkrodt)は与えられたまま用いた。Pluronic 17R2(BASF)は80/20のEO/POを有し、SAM 185(Air Products and Chemicals, Inc.)は60/40のBO/EOを有する。Jeol JSM-35C走査型電子顕微鏡(SEM)を用いてPMMAの形態を分析し、画像化した。PCA装置及び方法を用いたが、この研究ではポリマー溶液を同軸ノズルを通して微細化する。

【0029】均一な溶液を維持するために、それぞれの実験の場合にCO<sub>2</sub>の温度及び圧力を23℃及び138バルに維持した。すべての実験の場合にMEK溶液中の1.0重量%のPMMAを1.0mL/分で、3.5mL/分におけるCO<sub>2</sub>中に25秒間噴霧した。さらにそれぞれの条件において少なくとも1回、すべての形態を再現した。

【0030】PMMA微粒子が純粋なCO<sub>2</sub>中に沈殿させられると、高度に凝集した形態が形成された。噴霧過程の間に数回の視覚的観察を記録した。10秒間の噴霧の後、広範囲のフロキュレーションが起こった。PMMAは沈殿機の内壁上に堆積し、15秒では噴霧機中に堆積した。

【0031】流れるCO<sub>2</sub>に0.053重量%のPPOをベースとする界面活性剤である17F2を添加してPMMA微粒子を安定化すると、明らかに大きな差が現れた。PMMAの一次粒子は0.1~0.5μmの範囲で存在した。噴霧の間に粒子のフロキュレーションは観察されなかった。さらに沈殿機の内壁上にPMMAの堆積は観察されなかった。

【0032】0.05重量%のブチレンオキシドをベースとする界面活性剤であるSAM 185を流れるCO<sub>2</sub>に添加した結果は、PMMAを微粒子に安定化した。17R2に類似の視覚的観察が記録された。この場合もP

MMA一次粒子は0.1~0.5μmの寸法の範囲であり、フロキュレーション及び凝集はなかった。

【0033】以上本発明を説明してきたが、特許に適していると思われることを特許請求の範囲に示す。

【0034】本発明の主たる特徴及び態様は以下の通りである。

【0035】1. ポリ(プロピレンオキシド)又はポリ(ブチレンオキシド)に基づく界面活性剤を不均一ポリマー混合物に加えることを含む、液体又は超臨界二酸化炭素中にポリマーを含む不均一ポリマー混合物の安定化のための方法。

10 【0036】2. 該ポリマーがアクリレート、スチレニクス、ビニルエステル、オレフィンのポリマー及びそれらのコポリマーから成る群より選ばれる上記1項に記載の方法。

【0037】3. 該界面活性剤がPluronic又はTetronicシリーズのポリ(プロピレンオキシド)に基づくコポリマーから選ばれる上記1項に記載の方法。

20 【0038】4. 該界面活性剤がエチレンジアミンへのポリ(プロピレンオキシド)の付加から誘導されるプロックコポリマーである上記1項に記載の方法。

【0039】5. 該界面活性剤がポリ(エチレンオキシド)及びポリ(プロピレンオキシド)の線状トリプロックコポリマーである上記1項に記載の方法。

【0040】6. 該界面活性剤がアミン官能基性ポリ(エチレンオキシド)/ポリ(プロピレンオキシド)線状コポリマーである上記1項に記載の方法。

30 【0041】7. 界面活性剤をポリマーに基づいて約0.01~30重量%の濃度で加える上記1項に記載の方法。

【0042】8. 界面活性剤をポリマーに基づいて約0.25~5重量%の濃度で加える上記1項に記載の方法。

【0043】9. 不均一ポリマー混合物をポリマー及び液体又は超臨界CO<sub>2</sub>の混合物を微細化することにより形成する上記1項に記載の方法。

40 【0044】10. 不均一ポリマー混合物を圧縮液体アンチソルベントの沈殿により形成する上記1項に記載の方法。

【図面の簡単な説明】

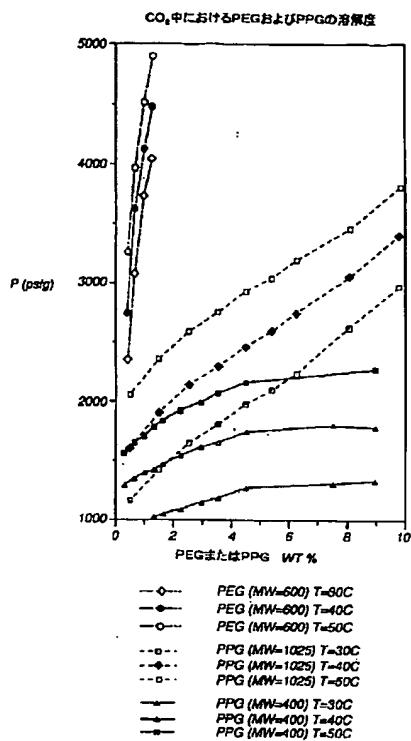
【図1】種々の分子量のプロピレンオキシド及びエチレンオキシドのCO<sub>2</sub>中における溶解度をプロットしたグラフである。

【図2】a) 界面活性剤なしの、b) プロピレンオキシドに基づく界面活性剤を用いた、c) ポリ(フルオロオクチルアクリレート)界面活性剤を用いた40℃におけるポリ(2-エチルヘキシルアクリレート)の乳化試料のエマルジョン安定性をプロットしたグラフである。

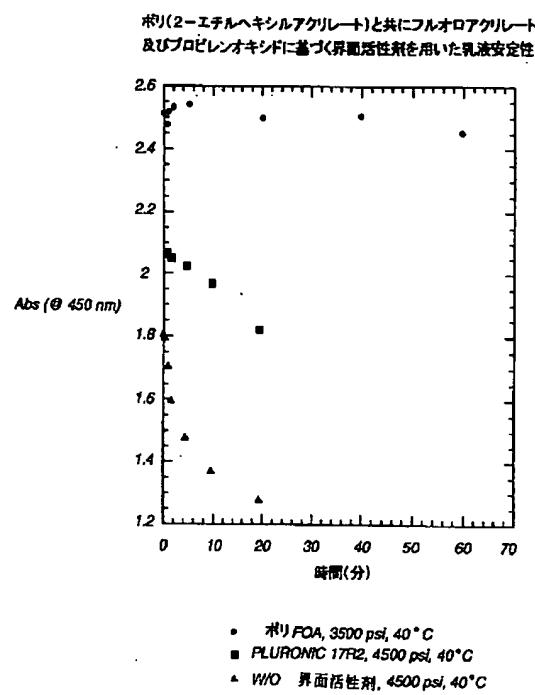
50 【図3】a) 界面活性剤なしの、b) プロピレンオキシ

ドに基づく界面活性剤を用いた25℃及び1500ps  
におけるポリ(2-エチルヘキシルアクリレート)の\*  
\*乳化試料のエマルジョン安定性をプロットしたグラフで  
ある。

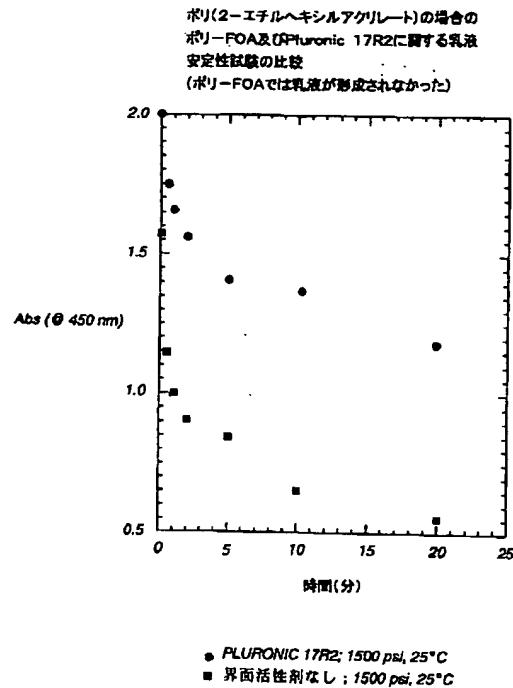
【図1】



【図2】



【図3】



## フロントページの続き

(72)発明者 キース・ピー・ジョンストン  
アメリカ合衆国テキサス州78704オースティン・デイアフトトレイル2628  
(72)発明者 スチーブン・ピー・ウイルキンソン  
アメリカ合衆国ペンシルベニア州18036クーパーズバーグ・ゲイブルドライブ1607  
(72)発明者 マーク・レオナード・オニール  
アメリカ合衆国テキサス州78759オースティン・ジョリービルロード11160

(72)発明者 ロイド・マーロン・ロブソン  
アメリカ合衆国ペンシルベニア州18602マカンジーミルクリークロード1801  
(72)発明者 サイモン・モーソン  
アメリカ合衆国テキサス州78751オースティン・タウンパークトトレイル402  
(72)発明者 リチャード・ヘンリー・ボット  
アメリカ合衆国ペンシルベニア州18062マカンジー・チエリーレイン1610  
(72)発明者 キヤリントン・デュアン・スミス  
アメリカ合衆国ペンシルベニア州18931クエーカーズタウン・ミルフォードスクエアパイク2235